

# REDUCCIÓN EN LA UTILIZACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA INDÚSTRIA DEL CURTIDO

Anna Solà, Rosa Cuadros, Lluís Ollé, Anna Bacardit

A3 Chair in Leather Innovation, Escola d'Enginyeria d'Igualada.

Avda. Pla de la Massa, 8. Igualada

IGUALADA, 19 de Septiembre de 2014

## **RESUMEN**

La curtición es una actividad industrial de larga tradición en Catalunya, que desde unos inicios totalmente artesanales ha ido evolucionando progresivamente.

El proceso de curtido se basa en realizar sobre la piel en bruto una serie de tratamientos químicos y mecánicos que permitan parar el proceso de descomposición natural de los tejidos, estabilizarlo químicamente y proporcionarle unas propiedades físicas para que sea apta para los usos a los cuales irá destinada, como pueden ser confección, calzado, marroquinería, tapicería, etc.

En la industria del curtido se utilizan algunos productos químicos contaminantes, peligrosos y tóxicos. Este trabajo pretende ser una pequeña aportación a la investigación para la reducción o substitución de una parte de estos productos por otros menos peligrosos y menos contaminantes utilizados en la parte de acabados.

En este trabajo se ha estudiado como reducir los disolventes de una formulación de acabados que actualmente se está utilizando en la producción de un artículo en una industria del sector.

En concreto, se ha realizado un estudio de cada capa de forma que se puedan sustituir los productos más contaminantes y a la vez, que se obtengan todas las prestaciones físicas y organolépticas necesarias para el artículo a fabricar.

Se ha fabricado una piel con el proceso nuevo y se ha comparado con el proceso convencional. Se ha comprobado que con la nueva formulación se cumplan todos los requisitos de resistencias físicas, de solidez, y propiedades organolépticas. También se ha estudiado la disminución de compuestos orgánicos volátiles obtenida con la nueva formulación.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las exigencias del mercado piden que la industria del curtido utilice cada vez más productos menos perjudiciales para la salud del ser humano y que sea más respetuosa con el medioambiente.

Por otro lado, la legislación obliga a la industria a seguir pautas para disminuir el consumo de materias catalogadas como peligrosas o tóxicas. A su vez, pero, es difícil obtener procesos menos contaminantes manteniendo las exigencias de moda, imagen y prestaciones del producto final.

La química sostenible o verde consiste en dirigir la química hacia el diseño de productos y procesos químicos que impliquen la reducción o eliminación de productos químicos. Ésta tiene un carácter preventivo, evitando en la medida posible, la generación de productos peligrosos.

Uno de sus principios es: *Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de limpiarlos después de su formación.* Otro de los principios es: *Se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.*

Aplicando este concepto de química verde en un proceso industrial, y más concretamente en un proceso industrial de acabados del cuero, uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es poder realizar un proceso de acabados más sostenible, es decir, que utilice en su origen menos productos químicos y que genere menos residuos. En este caso se reducirán los compuestos orgánicos volátiles (COV), ya que éstos son tóxicos para los humanos y el medioambiente.

En los países industrializados se estima que una tercera parte de los COV que llegan a la atmósfera proviene de los disolventes. Una magnitud similar se considera que es emitida por los vehículos motorizados, sobre los cuales hay una presión legal constante para reducir sus emisiones contaminantes. Paralelamente a esta presión, la Unión

Europea ha considerado que corresponde a la industria realizar un esfuerzo similar para disminuir su contribución de COV.

Debido al RD 117/2003, del 31 de enero del 2003, y la Directiva 1999/13/CE del Consejo Europeo, del 11 de marzo del 1999, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debido al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones, las fábricas de curtidos de la Unión Europea, tienen la obligación de no exceder de los valores límite de emisión expresados y reducir sus emisiones mediante el uso de productos de bajo contenido en disolventes o productos libres de solventes.

La Directiva 1993/13/CE define como COV “todo compuesto orgánico que tenga 293,25°K y una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente a las condiciones particulares de uso”. Esta definición establece la condición de COV para una temperatura de 20°C, que es una de las condiciones normales de trabajo. La volatilidad equivalente se puede interpretar como aplicable a mezclas de disolventes en que la presión de vapor es la suma de las presiones de vapor parciales de los componentes de la mezcla.

La directiva 2004/42/CE define como COV “todo compuesto orgánico que tenga un punto inicial de ebullición inferior a 250°C medidos a la presión estándar de 101.3kPa”.

Otra definición se encuentra en la directiva 2001/81/CE, que los define como todos los compuestos orgánicos que sean resultado de las actividades humanas, diferentes del metano, que pueden producir oxidantes fotoquímicos por reacciones con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar. Esta definición asimila los COV a los COVNM e ignora los COV de origen natural.

Las emisiones de disolventes se han relacionado con los siguientes impactos ambientales:

- Efectos locales, como contribuidores a la formación de ozono troposférico y otros contaminantes secundarios, especialmente en las grandes ciudades con fuerte actividad fotoquímica.

-Efectos a escala global, como contribuidores a la destrucción de la capa de ozono estratosférico, principalmente por la acción de algunos disolventes orgánicos.

Por las características físico-químicas y sus usos, los disolventes se pueden encontrar en los tres medios: aire, agua y suelo. Por ejemplo, pequeñas cantidades de ciertos disolventes clorados que llegan a un acuífero pueden contaminar volúmenes de agua muy importantes y hacer extensivo el potencial impacto a las poblaciones consumidoras. Por este motivo hace falta controlar todos los corrientes residuales que contienen disolventes y evitar también que puedan llegar a aguas superficiales o suelos que actuarían como agentes intermediarios de impacto sobre los humanos o el medioambiente.

Entre las propiedades de los disolventes que determinan el riesgo para la seguridad son la alta presión de vapor y volatilidad, la inflamabilidad, la explosividad, inducción de explosiones, la baja conductividad eléctrica que hace concentrar cargas electrostáticas y acumulaciones energéticas, que de no ser bien descargadas son de alta peligrosidad.

Los procesos de acabados son una de las fuentes principales de origen de los COVs en la industria del curtido. Hasta hace relativamente pocos años, el acabado del cuero se realizaba con una gran proporción en fase solvente orgánica.

Actualmente aún se siguen utilizando algunos productos disueltos en solventes orgánicos para acabar ciertos artículos. La mayoría de estos solventes orgánicos son mezclas de acetato de etilo, butilo e isobutilo entre otros, con diluyentes como la acetona y tolueno. Además, la limpieza de los circuitos de la pigmentadora se debe efectuar con acetona, elevando de esta manera su consumo.

Por lo tanto, es importante desarrollar nuevos productos libres de disolventes o con bajo contenido en disolventes, modificando las formulaciones de acabados y consiguiendo las mismas prestaciones requeridas para cada uno de los artículos a fabricar.

Trabajando en esta línea, uno de los objetivos de este estudio es poder cambiar una formulación a escala industrial por una nueva formulación que cumpla con la Directiva reduciendo la contaminación en las aguas residuales y en las emisiones atmosféricas.

La utilización en las formulaciones de acabados de productos acuosos muchas veces limitan el aspecto obtenido o sus propiedades organolépticas y las propiedades de solidez.

Cambiando la formulación se pretende obtener:

- Un proceso más sostenible desde el punto de vista medioambiental
- Cumplimiento de la Directiva 1999/13/CE
- Equilibrio entre prestaciones del artículo y producto más ecológico
- Impacto económico positivo

## 2. Metodología experimental

Para realizar el estudio se trabajará sobre una formulación de acabados utilizada en el proceso productivo de una fábrica de Igualada y se estudiará la forma de reducir la cantidad de disolvente que se está utilizando actualmente para que no se pierdan ni las propiedades organolépticas ni las resistencias que exige el artículo.

Los ensayos que se piden para este artículo son:

ENSAYO	NORMA	REQUISITOS	RESULTADO
Solidez al frote húmedo	IUF-450	25 ciclos	≥ 3 ESCALA DE GRISES
Solidez al frote seco	IUF-450	100 ciclos	≥ 3 ESCALA DE GRISES
Solidez a la luz	IUF-402	24 horas	≥ 6 ESCALA DE AZULES
Solidez a la abrasión	ISO 12947	5000 ciclos	5 ESCALA DE GRISES
Solidez a la gota de agua	IUF-420	3 min i 30 min	≥ 4 ESCALA DE GRISES Sin hinchamiento

**Tabla 1. Requisitos de solidez**

La formulación original que se quiere modificar se puede observar en la Tabla 2.

PRODUCTO	PARTES
<b>TINTURA</b>	
Colorante	50
Metoxipropanol	200
Agua	800
Aplicación: 2 cruces pistola aerográfica	
<b>PREFONDO ANCLAJE</b>	
Resina poliuretánica catiónica	200
Metoxipropanol	800
Aplicación: 1 cruz pistola aerográfica	

<b>PREFONDO</b>	
Mix pigmento	15
Mix de cera, aceite y caseína	300
Agua	550
Resina poliuretánica alifática partícula fina	100
Resina poliuretánica aromática	50
Aplicación: 2 cruces pistola aerográfica	
<b>FONDO</b>	
Mix pigmentos	100
Mix de cera y aceite	50
Cera	50
Ligante proteínico	75
Agua	425
Resina acrílica partícula grande	100
Resina poliuretánica alifática partícula grande	100
Resina poliuretánica alifática opaca partícula grande	100
Resina poliacrilato de partícula fina	100
Poliaciridina 96 %	3
Aplicación: 1cruz pistola aerográfica. Planchar a 100kg, 90°C, 1'' 2 cruces pistola aerográfica.	
<b>LACA DE BOMBEAR</b>	
Laca nitro emulsionada mate	50
Laca nitro emulsionada brillante	50
Agua	200
Aplicación: 1 cruz pistola aerográfica. Batanar 4 horas, 35-40% humedad, 25-30°C. Dinavac extenxión 3, 45°C, 50''.	
<b>APRESTO</b>	
Laca nitrocelulosa solvente brillante	70
Laca nitrocelulosa solvente opaca	30
Acetato de Butilo	200
Silicona	5
Aplicación: 1 cruz pistola aerográfica. Planchar a 100°C, 50kg, 1''. Ablandar a 7/7// 6/6	

**Tabla 2. Formulación original de todo el proceso de acabado**

Se realizará el estudio del acabado desglosándolo capa a capa y trabajando en cada una de ellas según su funcionalidad y el resultado que se quiere obtener.

En la primera capa, es decir, en la tintura, se propone substituir de manera parcial o total la utilización del metoxipropanol (2-propanol, 1-methoxy). Por este motivo se incorporará un penetrador para poder controlar la penetración de la solución en el cuero.

FORMULACIÓN	COLORANTE	METOXIPROPANOL	PENETRADOR	AGUA
1	50	150	0	850
2	50	150	50	850
3	50	0	50	850

**Tabla 3. Formulaciones a ensayar para la capa de tintura**

La siguiente capa que se estudiará es la capa de anclaje que en la formulación original consta de un poliuretano de base catiónica disuelto en metoxipropanol. Esta formulación, que asegura la adhesión de las capas posteriores, provoca un consumo elevado de disolvente por dos motivos, uno es la dilución y el otro es la limpieza de la máquina después de hacer la aplicación con acetona.

Las formulaciones a ensayar se pueden ver en la tabla 4.

FORMULACIÓN	4	5	6
Resina poliuretánica anfótera	200	-	-
Resina acrílica	-	200	-
Resina poliuretánica aromática	-	-	200
Agua	800	800	800

**Taula 4. Formulaciones a ensayar para la capa de anclaje**

Las capas de profundo, fondo y apresto para bombear son en fase acuosa, por este motivo no se modificarán. La última capa que se estudiará es el apresto, que es la capa para ajustar el color, el brillo, el tacto superficial y mejorar las solidesces del acabado.

En la formulación original se utiliza una mezcla que contiene laca nitrocelulósica en base solvente y está disuelta con acetato de butilo. Las nuevas formulaciones a ensayar se pueden observar en las Tablas 5, 6, 7 y 8.

FORMULACIÓN APRESTO 1	
Mix Pigmento microdispersado	5
Compacto para top 1	150
Resina poliuretánica mate	25
Agua	350
Aciridina	3

**Tabla 5. Formulación Apresto 1**



<b>FORMULACIÓN APRESTO 2</b>	
Mix Pigment microdispersado	5
Compacto para top 2	150
Resina poliuretánica mate	25
Agua	350
Aciridina	3

**Tabla 6. Formulación Aprestado 2**

<b>FORMULACIÓN APRESTO 3</b>	
Mix Pigmento microdispersado	5
Resina poliuretánica brillo 1	100
Resina poliuretánica mate	75
Agua	350
Cera	10
Silicona	10
Aciridina	3

**Tabla 7. Formulación Aprestado 3**

<b>FORMULACIÓN APRESTO 4</b>	
Mix Pigmento microdispersado	5
Resina poliuretánica brillo 2	100
Resina poliuretánica mate	75
Agua	350
Cera	10
Silicona	10
Aciridina	3

**Tabla 8. Formulación Aprestado 4**

En todas las capas se aplican dos cruces a pistola aerográfica y se plancha a 90°C, 50 kg, 1".

Para valorar si se producen mejoras con los cambios realizados en las distintas capas se han utilizado tres metodologías: el método analítico de cromatografía de gases, ensayos de solidez y las valoraciones de los aspectos organolépticos del cuero.

### 3. Resultados

#### 3.1. Capa de tintura

La funcionalidad de esta primera capa es intensificar y/o corregir el color de la tintura de bombo. Ayuda también a homogeneizar ligeramente la absorción y el color entre pieles del mismo lote.

Una vez aplicadas las formulaciones mencionadas en la parte experimental, se valora el aspecto o propiedades organolépticas obtenidas, ensayos de solidez y el contenido final de metoxipropanol.

Para realizar la valoración de las propiedades organolépticas, cuatro expertos técnicos puntúan del 1 al 10 la igualación e intensidad de la capa.

FORMULACIÓN	EXPERTO 1	EXPERTO 2	EXPERTO 3	EXPERTO 4	MEDIA
original	9	8	8	9	8.5
1	7	8	7	7	7.25
2	4	6	7	6	5.75
3	4	5	4	5	4.5

**Tabla 9. Resultados de la valoración del aspecto de la tintura**

En la tabla se puede observar que la mejor valoración es la de la formulación original. Tal y como se ha explicado anteriormente, es difícil mantener este tipo de propiedades con formulaciones alternativas con menos solventes.

FORMULACIÓN	SOLIDEZ FROTE HÚMEDO	SOLIDEZ FROTE SECO	SOLIDEZ GOTA AGUA	SOLIDEZ LUZ
original	3	4/5	4/5	7
1	3/4	4/5	4/5	6/7
2	3	4/5	4/5	6/7
3	3	4/5	4/5	7

**Tabla 10. Resultados ensayos de solidez de la tintura**

Valorando los resultados escogeríamos la prueba 3 ya que es la más similar a la original y es al mismo tiempo la que contiene menos disolvente.

Analizando la cantidad de metoxipropanol de las muestras mediante el método HS-SPME-GC-MS se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 11.

FORMULACIÓN	Original	1	2	3
Peso de la muestra (g)	0.693	0.692	0.692	0.698
Área metoxipropanol (mV.s)	17443.6	16237.9	16698.5	13797.5
Área Patrón interno (mV.s)	35057.4	68750.0	45995.0	79575.4
r (Åmet/Åpi)	0.50	0.24	0.36	0.17
Contenido Metoxipropanol (mg/kg)	7970	2534	5178	1215

**Tabla 11. Resultado HS-SPME-CG tinturas**

Tal y como se observa en la tabla, la muestra 3 es la que contiene menos cantidad de metoxipropanol. Aunque en la formulación no se haya añadido metoxipropanol, la cromatografía lo ha detectado. La causa es que el colorante lo contiene. Debido a que la muestra 3 es la que contiene menos metoxipropanol y se obtienen unas solideces similares a la formulación original, se escogerá ésta para continuar con el estudio.

### 3.2. Capa de anclaje

Al igual que en la capa anterior, una vez aplicadas las formulaciones mencionadas en la parte experimental, se valora el aspecto o propiedades organolépticas obtenidas, ensayos de solideces y el contenido final de metoxipropanol.

Los resultados obtenidos se pueden observar en las Tablas 12, 13 y 14.

Cuatro expertos técnicos realizan la valoración del aspecto de la capa aplicada observando la pegajosidad, el grueso y la regularidad con la que se ha depositado el producto con una puntuación que va del 1 al 10.

FORMULACIÓN	EXPERTO 1	EXPERTO 2	EXPERTO 3	EXPERTO 4	MEDIA
original	9	8	9	9	8.75
4	8	8	7	7	7.5
5	8	7	8	8	7.75
6	8	8	8	9	8.25

**Tabla 12. Resultados valoración propiedades organolépticas de la capa de anclaje**

Como en el caso de la capa de tintura se observa que las propiedades organolépticas de la formulación original no se consiguen equiparar con ninguna de las tres nuevas formulaciones.

FORMULACIÓN	ADHERENCIA (N/cm)
Original	7.94
4	7.22
5	9.55
6	9.95

**Tabla 13. Resultados ensayo de la adherencia**

Tal y como se puede observar, con las pruebas 5 y 6 se obtienen muy buenos resultados. Escogeremos en este caso la prueba 6 que es la que asegura un mejor anclaje.

FORMULACIÓN	Original	4	5	6
<b>Peso de la muestra (g)</b>	0.702	0.698	0.696	0.692
<b>Área metoxipropanol (mV.s)</b>	250655.0	123250.8	101806.0	63360.9
<b>Área Patrón interno (mV.s)</b>	55911.2	91514.7	102188.4	108124.6
<b>r (Àmet/Àpi)</b>	4.48	1.35	1.00	0.59
<b>Contenido Metoxipropanol (mg/kg)</b>	89736	25460	18296	9825

**Tabla 14. Resultado HS-SPME-CG de la capa de anclaje**

Los resultados confirman que en la formulación original el contenido que queda en la piel de metoxipropanol es el más alto. Se escoge la formulación 6 con la que se reduce la cantidad de metoxipropanol en un 89%.

### 3.3. Capa de apresto

Al igual que en las dos capas anteriores estudiadas, una vez aplicadas las formulaciones mencionadas en la parte experimental, se valora el aspecto o propiedades organolépticas obtenidas, ensayos de solidez y el contenido final de metoxipropanol.

Los resultados obtenidos se pueden observar en las Tablas 15, 16 y 17.

FORMULACIÓN	EXPERTO 1	EXPERTO 2	EXPERTO 3	EXPERTO 4	MEDIA
Original	8	9	8	8	8.25
Apresto 1	7	7	8	7	7.25
Apresto 2	8	7	8	7	7.50
Apresto 3	5	5	4	5	4.75
Apresto 4	6	5	6	6	5.75

**Tabla 15. Resultados valoración propiedades organolépticas de los aprestos**

En la valoración de las propiedades organolépticas se puede ver que la mejor valoración es la de la formulación original seguida de la formulación 2, después la 1, a continuación la 4 y finalmente la 3. Las muestras 1 y 2 son muy similares a la muestra original, la 3 y la 4 se aprecian como más plásticas, tienen menos naturalidad. Se recalca de nuevo la dificultad de obtener el mismo aspecto que un top disolvente pero las muestras 1 y 2 tienen una buena puntuación.

FORMULACIÓN	original	Apresto 1	Apresto 2	Apresto 3	Apresto 4
<b>SOLIDEZ FROTE HÚMEDO</b>	3	3/4	4/5	3/4	4
<b>SOLIDEZ FROTE SECO</b>	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5

<b>SOLIDEZ GOTA AGUA</b>	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
<b>SOLIDEZ LUZ</b>	6	7	7	7	7
<b>ADHERENCIA (N/cm)</b>	6.7	7.6	6.8	6.7	7.7
<b>ABRASIÓ MARTINDALE</b>	5	5	5	5	5

**Tabla 16. Resultados de los ensayos de solidez de los aprestos**

Todos los resultados obtenidos están dentro de los parámetros exigidos.

<b>FORMULACIÓN</b>	original	Apresto 1	Apresto 2	Apresto 3	Apresto 4
<b>Peso de la muestra (g)</b>	0.71	0.704	0.711	0.711	0.7
<b>Área metoxipropanol (mV.s)</b>	91027.0	8518.7	6142.1	212075.1	113111.0
<b>Área Patrón intern (mV.s)</b>	74740.6	20482.4	14128.7	118984.3	97659.8
<b>r (Åmet/Åpi)</b>	1.21	0.42	0.43	1.78	1.16
<b>Contenido Metoxipropanol (mg/kg)</b>	22411	6173	6494	33830	21529

**Tabla 17. Resultado HS-SPME-CG de los aprestos**

Las pruebas que contienen menos metoxipropanol son la 1 y la 2. En este caso se escoge el apresto 2 para realizar los cambios en la formulación.

Para validar el artículo final se fabrican a nivel industrial varias pieles con el proceso nuevo y varias pieles con el proceso original para realizar una comparativa.

Cuatro expertos técnicos hacen la valoración del aspecto comparando las pieles con la formulación original respecto a la nueva, puntuando las pieles del 1 al 10.

<b>Expertos</b>	<b>Similitud</b>
1	7
2	9
3	10
4	8

**Tabla 18. Comparativa final**

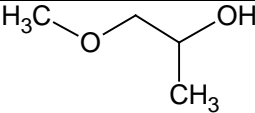
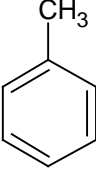
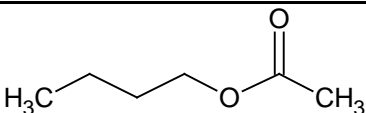
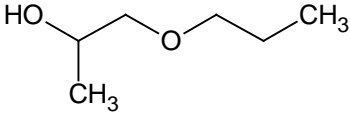
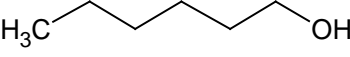
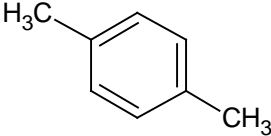
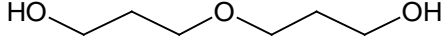
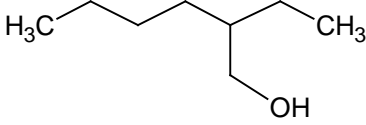
Hay pequeñas diferencias entre la muestra original y la nueva pero en general los expertos dan conformidad al nuevo acabado en cuanto a las propiedades organolépticas.

<b>ENSAYO</b>	<b>Fórmula original</b>	<b>Nueva formulación</b>
<b>SOLIDEZ FROTE HÚMEDO</b>	3/4	4
<b>SOLIDEZ FROTE SECO</b>	4/5	5
<b>SOLIDEZ GOTA AGUA</b>	4/5	4
<b>SOLIDEZ LUZ</b>	6	7
<b>ABRASIÓ MARTINDALE</b>	5	5

**Tabla 19. Resultados ensayos de solidez finales**

En cuanto a las solideces, la nueva formulación permite obtener valores parecidos a la fórmula original, cumpliendo los requisitos que pide el cliente.

También se analizan las muestras mediante el método HS-SPME-GC-MS. Una vez obtenidos los cromatogramas se identifican los picos más representativos en área según la librería de espectros de masas NIST05 (National Institute of Standards and Technology).

Componente	Fórmula	Estructura	Presencia en fórmula Original	Presencia en fórmula Nueva
2-Propanol, 1-methoxy-	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		Si	Si
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		Si	Si
Acetic acid, butyl ester	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		Si	Si
2-Propanol, 1-propoxy-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		Si	Si
1-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O		Si	Si
p-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		Si	No
1,3-Dipropylene glycol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>		Si	No
1-Hexanol, 2-ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O		Si	No

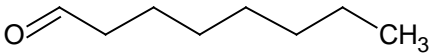
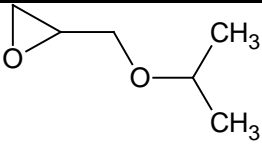
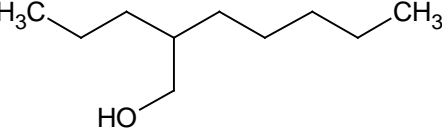
Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O		Si	No
Propane, 1,2-epoxy-3-isopropoxy-	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		Si	Si
1-Heptanol, 2-propyl-	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O		Si	Si

Tabla 20. Identificación de compuestos orgánicos volátiles.

Se observa que se han reducido cuatro tipos de COVs. En la nueva formulación no se halla: p-Xylene, 1,3-Dipropylene glicol, 1-Hexanol, 2-ethyl- ni Octanal.

También se calcula el coste de cada fórmula aplicada.

Coste	Fórmula original	Nueva formulación
Coste de la fórmula para fabricar 100 m <sup>2</sup>	173.77€	151.23 €
Coste de la limpieza de máquinas per a fabricar 100 m <sup>2</sup> €	20.86€	0.09€

Tabla 21. Coste de les formulaciones

La nueva formulación es un 12% más económica que la original, en un lote de 100m<sup>2</sup>, se llega a un ahorro de 22,5€ Si la producción anual de este artículo es de unos 40.000m<sup>2</sup> el ahorro económico es de 9.016€/anuales.

La limpieza de la fórmula nueva es un 231% más económica que la limpieza que se realiza actualmente. Con el cambio de formulación obtenemos un ahorro de 8.308€/anuales.

La nueva formulación no tiene disolventes añadidos en el proceso, a excepción de los que los productos contienen por sí mismos.

En la Tabla 22 se puede observar el consumo de disolvente que se produce con la formulación original.

Consumo de disolvente	Kg de disolvente para fabricar 100 m <sup>2</sup> de piel
Tintura	1.9 Kg
Prefondo	8.0 Kg
Apresto	13.1Kg
Limpieza Profondo	10.0 Kg
Limpieza Apresto	10.0 Kg
<b>TOTAL CONSUMO</b>	<b>43.0 Kg</b>

Tabla 22. Consumo de disolvente

Si se fabrican 40.000 m<sup>2</sup> anuales, la reducción de disolvente es de 17.200 Kg.

## 4. CONCLUSIONES

Como ya se ha mencionado es difícil encontrar el equilibrio entre las necesidades del mercado relativas a las exigencias estéticas, prestaciones y moda con las necesidades medioambientales.

En el día a día del proceso productivo industrial a veces sólo se tiene en cuenta ajustar el artículo para conseguir un determinado aspecto o las propiedades y no se tienen en cuenta las necesidades medioambientales.

- La piel fabricada con la nueva formulación cumple con los requisitos organolépticos del artículo original. Se mantiene el aspecto de transparencia, suavidad y naturalidad que se requiere.
- La piel cumple con los requisitos de solidez exigidos por el cliente.
- Al incorporar esta nueva formulación en el proceso productivo permite cumplir con la Directiva 1999/13/CE que limita el uso de disolventes en 25Tn/año.
- Obtenemos un ahorro económico del 22.25%, resultado de la reducción de disolventes en la formulación, la aplicación y la limpieza.
- Se obtiene un artículo para marroquinería en el cuál se reduce el número de compuestos orgánicos volátiles.
- Se obtiene un producto final menos tóxico y respetuoso con el ser humano.



## 5. BIBLIOGRAFIA

Bacardit i Dalmases, Anna i Ollé i Otero, Lluís, *El acabado del Cuero*. Escola Universit ria d'Enginyeria T cnica d'Igualada, Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, 2000. ISBN 84-931837-1-7.

Bacardit A. , Oll  L. , Morera J.M., Bartol  E., Cuadros R. i Cobos M., *Study of Aqueous Patent Leather Finish with a Pull-Up Effect*. Journal of the American Leather Chemists' Association, ISSN 002-9726, vol. 104, n  3, 2009, pag. 103-112.

Canales Canales, *de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector Curtidos*, ISBN: 84-8320-255-7. Ministerio de Medio Ambiente, 2003.

Centelles i R fales, Marina. *La industria de l'adobament de la pell. (Document de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la industria;6)*. Juny 2005. ISBN: 84-393-6825-9. Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge. <http://www.gencat.net/mediamb/>

Christian, Gary D. *Química analítica*. México: Ed. McGraw-Hill, 2009. ISBN.978-970-10-7234-9.

Comisión T cnica de AQUEIC. *Normas IUP Ensayos F sicos de Curtidos*. Asociación Química Española de la Industria del Cuero (AQUEIC), Barcelona, 2001.

CORINAR. *Emission Inventory Guidebook*. Setembre de 1999

Cuadros, Rosa. *Contribució a la Caracterització i Disminuci  de l' s de Compostos Org nics Vol tils en el Sector Adober*, Tesi doctoral, UPC, Departament de Projectes d'Enginyeria, 2013.

Cuadros R.M. , Marsal A. , Oll  L. , Bacardit A. i Font J., *Characterization of the Volatile Organic Compounds by HS-SPME-GC-MS in the Leather Sector*, JALCA VOL. 108, 2013

*Directiva 1999/13/CE del Consejo, de 11 de marzo de 1999, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.*

Ege, Seyhan. *Química orgánica. Estructura y reactividad*. Tomo 2. Barcelona: Ed. Reverté, S.A., 1998. ISBN.84-291-7064-2.

Font i Vall s, Joaquim. *Análisis y ensayos en la industria del curtido*. Escola Universit ria d'Enginyeria T cnica d'Igualada, Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, 2002. ISBN 84-931837-5-X.

*Leather finish*, Stahl Iberica (Firma comercial). Parets del Vall s: Stahl Ib rica, 2002.

Morera J.M., *Química Técnica de Curtición*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica d'Igualada, Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, 2000. ISBN 84-931837-0-9.

Ollé LLuis, Bacardit Anna, Font Joaquim, Cudros Rosa, Cobos Mireia. *Minimisation of Volatile Organics in a Metallic Foil Patent Finish for Uppers and Leather Goods*. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2009, vol. 93, nº 3, pp 97-102. ISSN 0144-0322.

Ollé Ll. , Bou J., Shendrik A. i Bacardit A. *Sustainable solvent-free finishing of patent leather using carbonyl-functional resins*. Journal of Cleaner Production, 2013 Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.058>

Pawliszyn, J. *Handboock of Solid Phase Microextraction*. Chemical Industry Press, 2009. ISBN 978-7-122-04701-4

Pawliszyn, J. *Solid Phase Microextraction (SPME)*. *The Chemical Educator* 2, N°4. New York: Springer-Verlag, Inc., 1997 a. ISBN 1430-4171

*RD 117/2003 , de 31 de enero , Sobre limitacion de Emisiones de Compuestos Orgánicos volátiles debidos al BSG de Disolventes en determinadas Actividades .*

Tomkin, R.M., 1997. *Hacia los acabados libres de disolventes*. XLVI Asamblea Nacional AQEIC, Estoril, Portugal.

Will, H., Karl, F., 1991. *Solvent-free, high-performance finishing systems*. J. Am. Leather Chem. Assoc. 86, 49.

Will, H., Weyland, P., 1995. *Water borne finishes-Current problems and proposed solutions*. J. Am. Leather Chem. Assoc. 90, 1.

Wenzel, W., 1991. *Aqueous finishing of leather-Products, processes and problems*. J. Am. Leather Chem. Assoc. 86, 442.